



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 22 570 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
B 01 J 8/24

②1 Aktenzeichen: 197 22 570.5
②2 Anmeldetag: 30. 5. 97
④3 Offenlegungstag: 3. 12. 98

DE 197 22 570 A 1

⑦1 Anmelder:
Messer Griesheim GmbH, 60314 Frankfurt, DE;
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦4 Vertreter:
HOFFMANN · EITLE, 81925 München

⑦2 Erfinder:
Groß, Gerhard, Dr., 47877 Willich, DE; Lailach,
Günter, Dr., 47799 Krefeld, DE; Wülbeck, Dieter,
47829 Krefeld, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:
DE 44 27 860 A1
DE-OS 15 42 307

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Apparat und Verfahren zur Durchführung von Reaktionen in fluidisierten Partikelschichten

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Apparat sowie ein Verfahren zur Durchführung von Reaktionen in fluidisierten Partikelschichten, wobei Reaktanten in die fluidisierten Partikelschichten eingeblasen werden.

DE 197 22 570 A 1

Die Erfindung betrifft einen Apparat sowie ein Verfahren zur Durchführung von Reaktionen in fluidisierten Partikelschichten, wobei Reaktanten in die fluidisierten Partikelschichten eingeblasen werden.

Bekannt sind Reaktionen in fluidisierten Partikelschichten, wobei diese Schichten stationäre Schichten in sogenannten Fließbett- oder Wirbelschichtreaktoren oder Ströme in Gas suspendierter Partikel in Reaktoren mit zirkulierender Wirbelschicht sein können, bei denen der aus dem Reaktor ausgetragene Partikelstrom vollständig oder teilweise vom Gasstrom getrennt und in den unteren Bereich des Reaktors zurückgeführt wird. Die fluidisierten Partikel können sowohl Reaktanten sein, wie z. B. bei Röstprozessen, Kohleverbrennung, Chlorierungsprozessen usw., als auch Katalysatoren, wie z. B. bei Crackprozessen, Hydrierungsreaktionen usw., oder Inertmaterial. Bei der Vielzahl der im technischen Maßstab durchgeführten Reaktionen in fluidisierten Partikelschichten (FPS), bei denen das Fluidisierungsmedium gasförmig ist, stellen die Anströmböden, durch die die Fluidisierungsgase in die Reaktoren eingeleitet werden, häufig ein Problem dar, weil sie sowohl chemischen wie mechanischen Angriffen ausgesetzt sind. Ein weiteres Problem entsteht bei großen Reaktoren dadurch, daß die gleichmäßige Gasverteilung über große Anströmflächen schwierig ist und daß an die mechanische Tragfähigkeit der Anströmböden bei Betriebsstillstand hohe Anforderungen gestellt werden. Schließlich kann bei seitlichem Partikeleintrag eine unzureichende radiale Partikelvermischung zu Zonen mit unterschiedlichen Reaktionsbedingungen innerhalb der FPS führen.

Besondere Probleme bei der Durchführung von Reaktionen in FPS entstehen dann, wenn zwei oder mehr gasförmige oder flüssige Reaktanten getrennt in eine FPS eingeleitet werden sollen, weil sie beispielsweise beim Mischen außerhalb der FPS explosive Mischungen bilden. Leitet man einen oder mehrere dieser Reaktanten durch Öffnungen in der Reaktorwand ein, entstehen Probleme durch ungleichmäßige Verteilung der verschiedenen Reaktanten in der FPS. Um dies zu vermeiden, werden komplizierte Apparate eingesetzt, bei denen die verschiedenen Reaktanten über getrennte Zuleitungen durch den Anströmboden eingeleitet werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, einen Apparat sowie ein Verfahren zur Durchführung von Reaktionen in fluidisierten Partikelschichten zur Verfügung zu stellen, mit dem die obengenannten Probleme, wie ungleichmäßige Verteilung in der FPS, chemische und mechanische Beständigkeit und Tragfähigkeit der Anströmböden, ungleichmäßige Gasverteilung und unzureichende radiale Partikelvermischung und unterschiedliche Reaktionsbedingungen in der FPS, vermieden werden und mit dem effektiv und kostengünstig gearbeitet werden kann.

Diese Aufgabe konnte mit dem erfindungsgemäßen Reaktor und dem erfindungsgemäßen Verfahren gelöst werden.

Überraschend wurde gefunden, daß die obengenannten Probleme weitgehend oder vollständig durch transversale Injektion von Reaktanten mit Überschallgeschwindigkeit in die FPS gelöst werden können.

Gegenstand der Erfindung ist ein Reaktor mit Anströmböden, durch den ein Fluidisierungsgas in eine über diesem Anströmboden befindliche Partikelschicht zwecks Erzeugung einer fluidisierten Partikelschicht eingeleitet wird, dadurch gekennzeichnet, daß in die Reaktorwand oberhalb des Anströmbodens eine oder mehrere Überschalldüsen angeordnet sind.

Bei den Reaktoren handelt es sich um Reaktoren, bei de-

nen durch Einspeisen von Fluidisierungsgas durch einen Anströmboden über diesem Boden eine fluidisierte Partikelschicht gebildet wird und bei denen durch transversale Überschalldüsen radial oder in einem Winkel zum Radius Reaktanten mit Überschallgeschwindigkeit in diese fluidisierte Partikelschicht injiziert werden.

Die Überschalldüsen, auch als Laval-Düsen bekannt, werden bei Bedarf bevorzugt mit einem Kühlmantel versehen.

Üerschalldüsen (Laval-Düsen) haben in der Technik eine weite Anwendung gefunden und werden dazu benutzt, Gasströmungen von Unterschallgeschwindigkeit auf Überschallgeschwindigkeit zu beschleunigen.

Es können eine oder eine Vielzahl von diesen Düsen am Umfang des Reaktors angebracht sein. Die Düsen können zudem in einer oder mehreren Ebenen angeordnet sein.

Der Abstand zwischen den Düsen und dem Anströmboden beträgt vorzugsweise mindestens 100 mm, besonders bevorzugt 250 bis 600 mm.

Der Einbau der Laval-Düsen erfolgt vorzugsweise so, daß sie mit der Reaktorinnenwand abschließen oder gegenüber dieser zurückgezogen sind.

Die Neigung der Düsen gegen die Horizontale beträgt vorzugsweise weniger als 20°, besonders bevorzugt 0°.

Die Überschalldüsen sind vorzugsweise radial oder in einem Winkel zum Radius angeordnet.

Die Abmessungen des engsten Querschnittes und des Austrittsquerschnittes der Laval-Düsen richten sich nach der zu injizierenden Menge, der Temperatur und der Mach-Zahl der aus der Düse austretenden Reaktanten und dem zur Verfügung stehenden Druck der Komponenten.

Die Auslegung der Düsen erfolgt nach den dem Fachmann bekannten Formeln für Laval-Düsen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Durchführung von Reaktionen in fluidisierten Partikelschichten durch Einleiten eines Fluidisierungsgases durch einen Anströmboden zur Erzeugung der fluidisierten Partikelschichten und durch transversale Einleiten von einem oder mehreren Reaktanten in die fluidisierte Partikelschicht, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Einleitung der Reaktanten durch transversale Injektion mit Überschallgeschwindigkeit durch Überschalldüsen erfolgt.

Die Austrittsgeschwindigkeit der Reaktanten aus der (oder den) Überschalldüse(n) beträgt vorzugsweise mindestens Mach 1, besonders bevorzugt mindestens Mach 1,5 und höchstens Mach 3.

Die injizierten Reaktanten können gasförmig sein. Sind die Reaktanten flüssig oder fest, werden sie mittels eines Trärgases in die fluidisierte Partikelschicht injiziert. Unterschiedliche Reaktanten können durch getrennte Düsen injiziert werden.

Als Reaktanten, die durch transversale Überschallinjektion in die FPS eingespeist werden können, kommen bevorzugt Gase in Frage, wie z. B. O₂, H₂, Cl₂, Kohlenwasserstoffe, Wasserdampf und viele andere. Es können aber auch in einem Gasstrom (Trärgas) zerstäubte Flüssigkeiten, wie z. B. Heizöl, oder suspendierte Feststoffe, wie z. B. Kohlestaub, durch die transversalen Überschalldüsen injiziert werden.

Vorteile bietet der erfindungsgemäße Apparat bzw. das erfindungsgemäße Verfahren besonders dann, wenn das Fluidisierungsgas und ein weiterer Reaktant erst in der FPS miteinander in Kontakt kommen sollen, wie dies beispielsweise bei Kalzinierungsprozessen der Fall ist. Hierbei wird mit Luft fluidisiert, und in der FPS wird ein Brennstoff verbrannt. Bisher erforderte dieser Prozeß komplizierte Anströmböden, um die Luft und den Brennstoff getrennt durch eine Vielzahl von Öffnungen/Düsen durch den Anströmboden

einzuleiten. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht hier nun die Brennstoffeinspeisung durch relativ wenige transversale Überschalldüsen und die Einleitung der Fluidisierungsluft durch einen einfachen Anströmboden mit kleinem Querschnitt, wobei die Betriebstemperatur des Anströmbodens unterhalb derjenigen nach dem Stand der Technik liegt. Durch die Brennstoffeinspeisung in die FPS mit Überschallgeschwindigkeit erfolgt eine ausgezeichnete radiale Vermischung von Brennstoffe Fluidisierungsluft und fluidisierten Partikeln. Durch zusätzliche Überschallinjektion von Sauerstoff kann zudem eine erhebliche Kapazitätssteigerung bei einem vorgegebenen Reaktor erreicht werden.

Als Prozesse, bei denen, wie oben beschrieben, durch transversale Überschallinjektion von Brennstoffen und gegebenenfalls Sauerstoff besondere Vorteile erzielt werden, seien außer den Kalzinierungsprozessen beispielhaft die oxidierende thermische Behandlung von Erzen, die Entölung von Walzzunder und anderen, die Verbrennung von Klärschlamm oder Müll, die partielle oder vollständige Reduktion von Erzen, die thermische Spaltung von Metallchloriden oder -sulfaten, das oxidierende Rösten sulfidischer Erze usw. genannt.

Vorteile bietet das erfindungsgemäße Verfahren bzw. der erfindungsgemäße Reaktor auch bei der Herstellung von Chloriden des Titans, Siliciums, Zirkons und anderer Metalle, bei der die Anströmböden einem besonders hohen chemischen Angriff ausgesetzt sind. Die Anströmböden können beispielsweise relativ klein gehalten werden.

Vorteilhaft läßt sich die Erfindung auch bei Wirbelschichtwärmehandlungsöfen anwenden, bei denen durch die Laval-Düsen N_2 oder Aufkohlungsmittel wie Erdgas, Methanol oder CO injiziert werden können.

Weitere Prozesse, bei denen die Erfindungen sich vorteilhaft auswirken, sind Crack-Prozesse, Hydrierungsreaktionen, Verfahren zur Regenerierung von Katalysatoren, insbesondere Verfahren zum Abbrennen von Kohlenstoffablagerungen und anderen. Die Aufzählung der Prozesse, bei denen die erfindungsgemäßen Reaktoren und das erfindungsgemäße Verfahren Vorteile bieten, erfolgt beispielhaft und ist nicht auf diese Prozesse beschränkt.

Die Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden.

Vergleichsbeispiel

Ein Fließbettreaktor mit 4 m Durchmesser im Bereich des Anströmbodens wurde zur thermischen Spaltung von Metallsulfaten, die als Filterkuchen mit 68%iger Schwefelsäure als Feuchte anfielen, eingesetzt. Die Spaltung erfolgte bei ca. 1000°C, wobei Pyrit und Koks als Reduktionsmittel und Brennstoff eingesetzt wurden.

In den Reaktor wurden 12,5 t/h obengenannten Filterkuchens, 2 t/h Pyrit und 2,45 t/h Koks eingespeist. Durch den Rost (Anströmboden) wurden 20 000 m³/h Luft eingeleitet. 100 mm über dem Rost wurde eine Temperatur von 980°C gemessen. 1 100 mm über dem Rost betrug die Temperatur 1 060°C, im Gasaustrittskanal 1 070°C. Der SO_2 -Gehalt, der aus dem Reaktor austretenden Gase lag bei 11,2 Vol% (bezogen auf trockenes Gas).

Beispiel

In den Fließbettreaktor gemäß dem Vergleichsbeispiel wurden 6 wassergekühlte Laval-Düsen eingebaut. Die Anordnung erfolgte 350 mm über dem Anströmboden gleichmäßig über den Reaktorumfang verteilt in radialer Einbauweise. Das Düsenende war gegenüber der Reaktorinnen-

wand um 20 mm zurückversetzt.

Durch den Anströmboden wurden 16 000 m³/h Luft eingeleitet. Durch die Laval-Düsen wurden insgesamt 4 000 m³/h Sauerstoff mit einer berechneten Austrittsgeschwindigkeit von Mach 1,6 in die fluidisierte Partikelschicht eingeleitet. Dadurch konnte die Einspeisung von Filterkuchen auf 28 t/h, von Pyrit auf 4,5 t/h und von Koks auf 4 t/h erhöht werden.

Die Temperatur 100 mm über dem Anströmboden lag bei 940°C; die anderen Temperaturen waren gegenüber dem Vergleichsbeispiel unverändert.

Es wurden keine Probleme durch Bildung von Versinterungen beobachtet. Das als Staub ausgetragene Metalloxydgemisch war homogen.

Der SO_2 -Gehalt der Reaktionsgase (bezogen auf trockenes Gas) lag bei 25,0 Vol-%, wodurch die weitere Verarbeitung zu Schwefelsäure erheblich erleichtert wurde.

Die Spaltleistung des Reaktors konnte um 124% gegenüber dem Vergleichsbeispiel erhöht werden. Der spezifische Koksbedarf wurde um 27% gesenkt.

Nach 3 Monaten Betriebsdauer zeigten die Laval-Düsen bei einer Kontrolle keinen sichtbaren Verschleiß.

Patentansprüche

1. Reaktor mit Anströmboden, durch den ein Fluidisierungsgas in eine über diesem Anströmboden befindliche Partikelschicht zwecks Erzeugung einer fluidisierten Partikelschicht eingeleitet wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß in die Reaktorwand oberhalb des Anströmbodens eine oder mehrere Überschalldüsen eingebaut sind.
2. Reaktor gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Überschalldüsen mindestens 100 mm, bevorzugt 250 bis 600 mm, oberhalb des Anströmbodens eingebaut sind.
3. Reaktor gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Überschalldüsen innen mit der Reaktorwand abschließen oder gegenüber der Reaktorinnenwand zurückgezogen sind.
4. Reaktor gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Überschalldüsen horizontal oder in einem Winkel von weniger als 20° gegen die Horizontale geneigt angeordnet sind.
5. Reaktor gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Überschalldüsen radial oder in einem Winkel zum Radius angeordnet sind.
6. Reaktor gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Überschalldüsen mit Kühlmänteln versehen sind.
7. Verfahren zur Durchführung von Reaktionen in fluidisierten Partikelschichten unter transversaler Einleitung von einem oder mehreren Reaktanten in die fluidisierten Partikelschichten, dadurch gekennzeichnet, daß die Einleitung der Reaktanten durch transversale Injektion mit Überschallgeschwindigkeit durch Überschalldüsen erfolgt.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Austrittsgeschwindigkeit der Reaktanten aus den Überschalldüsen in die fluidisierten Partikelschichten mindestens Mach 1, vorzugsweise mindestens Mach 1,5, beträgt.
9. Verfahren gemäß Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die injizierten Reaktanten gasförmig sind.
10. Verfahren gemäß Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die injizierten Reaktanten flüssig

oder fest sind und mittels eines Trägergases in die fluidisierte Partikelschicht injiziert werden.

11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß unterschiedliche Reaktanten durch die Düsen injiziert werden. 5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65